



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 08 028 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 08 028.6
㉑ Anmeldetag: 13. 3. 93
㉒ Offenlegungstag: 15. 9. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 07 C 43/225
C 07 C 43/192
C 09 K 19/06
C 07 D 239/26
C 07 D 319/06
C 07 D 211/44
C 07 D 213/63
G 09 F 9/35
G 02 F 1/13
// C 07 C 43/215,
43/21, 43/205, 43/188,
C 09 K 19/34, 19/30,
19/12, 19/20, 19/14,
C 07 D 521/00

DE 43 08 028 A 1

㉔ Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉕ Erfinder:
Bartmann, Ekkehard, Dipl.-Chem. Dr., 64390
Erzhausen, DE; Finkenzeller, Ulrich, Dipl.-Phys. Dr.,
68723 Plankstadt, DE

㉖ 1,2,2,2-Tetrafluorethylether und flüssigkristallines Medium

㉗ 1,2,2,2-Tetrafluorethylether der Formel I,
 $R-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-A^3-O-CHF-CF_3$
worin
R, A¹, A², A³, Z¹, Z² und m die in Anspruch 1 angegebenen
Bedeutung haben,
eignen sich als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

DE 43 08 028 A 1

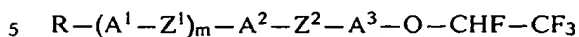
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 94 408 037/398

26/47

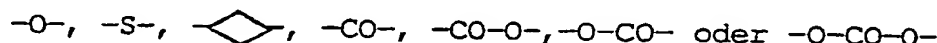
Beschreibung

Die Erfindung betrifft 1,2,2,2-Tetrafluorethylether der Formel I,



worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere
10 CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch



15 so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, A¹, A² A³ jeweils unabhängig voneinander einen

- (a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch —O—
20 und/oder —S— ersetzt sein können,
(b) 1,4-Phenylenelement, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
(c) Rest aus der Gruppe 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, wobei die Reste (a) und (b) durch ein oder zwei Fluor substituiert sein können,

25 Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander —CO—O—, —O—CO—, —CH₂O—, —OCH₂—, —CH₂CH₂—, —CH=CH—, —C≡C— oder eine Einfachbindung, einer der Reste Z¹ und Z² auch —(CH₂)₄— oder —CH=CH—CH₂CH₂—, und
30 m 0, 1 oder 2 bedeutet.

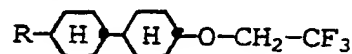
Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

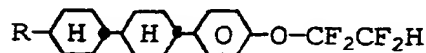
Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind und insbesondere gleichzeitig eine vergleichsweise geringe Viskosität besitzen sowie eine relativ hohe dielektrische Anisotropie.

40 Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien vorzüglich geeignet sind. Insbesondere verfügen sie über vergleichsweise niedrige Viskositäten. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien mit breitem Mesophasenbereich und vorteilhaften Werten für die optische und dielektrische Anisotropie erhalten. Diese Medien weisen ferner ein sehr gutes Tieftemperaturverhalten auf.

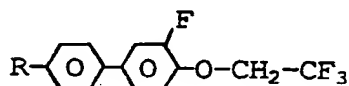
In der DE-OS 41 04 126 werden Verbindungen mit einer terminalen O—CH₂—CF₃— bzw.
45 O—CH₂—CH₂F-Gruppe wie z. B.



50



55



beschrieben.

60 Im Hinblick auf die verschiedensten Einsatzbereiche derartiger Verbindungen mit hohem Δε war es jedoch wünschenswert, weitere Verbindungen mit hoher Nematogenität zur Verfügung zu haben, die auf die jeweiligen Anwendungen genau maßgeschneiderte Eigenschaften aufweisen.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

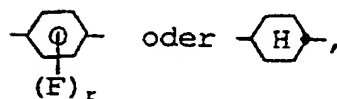
Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristal-

linen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Medien enthalten.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden A³ einen Rest der Formel

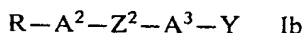
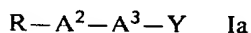


wobei r 0, 1 oder 2 bedeutet,

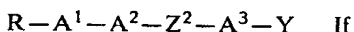
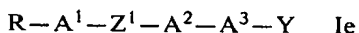
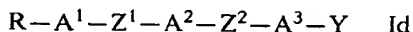
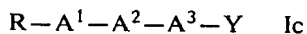
Y O—CHF—CF₃, Cyc einen 1,4-Cyclohexylrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Dith einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bi einen Bicyclo(2,2,2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder zweifach durch F oder CN substituiert sein können.

A¹, A² und A³ sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Cyc, Che, Phe, Pyr, Pyd und Dio, wobei vorzugsweise nur einer der im Molekül vorhandenen Reste A¹, A² und A³ Che, Phe, Pyr, Pyd oder Dio ist.

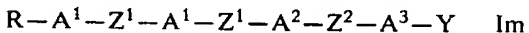
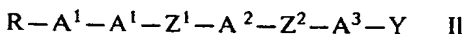
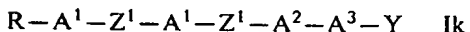
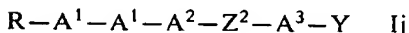
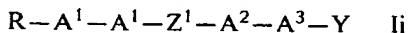
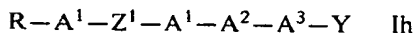
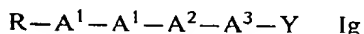
Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln Ia und Ib:



Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ic bis If:

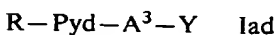
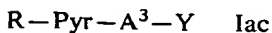
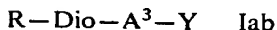
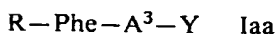


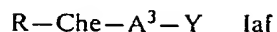
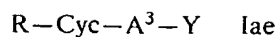
sowie Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln Ig bis Im:



Darunter sind besonders diejenigen der Teilformeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If, Ii und II bevorzugt.

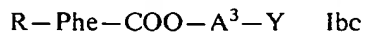
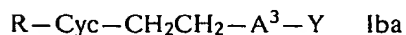
Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen diejenigen der Teilformeln Iaa bis Iaf:



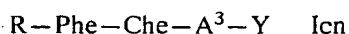
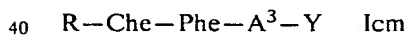
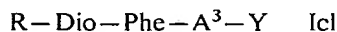
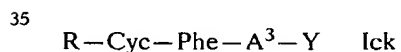
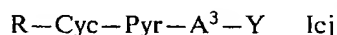
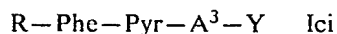
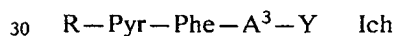
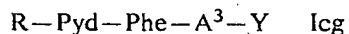
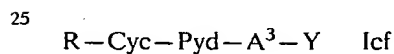
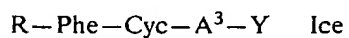
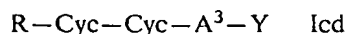
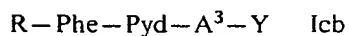


5 Darunter sind diejenigen der Formeln Iaa und Iae besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ib umfassen diejenigen der Teilformeln Iba und Ibc:

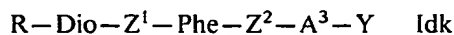
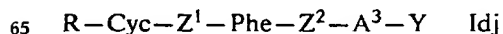
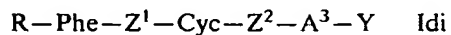
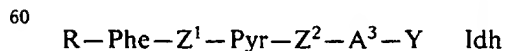
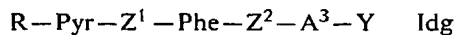
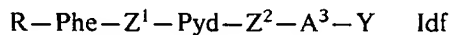
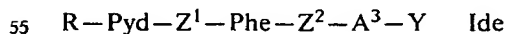
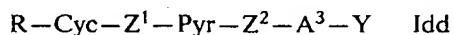
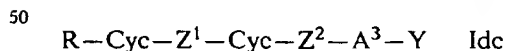
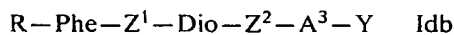
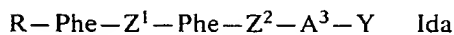


Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ic umfassen diejenigen der Teilformeln Ica bis Icn:



Darunter sind diejenigen der Formeln Ica, Icd, Ice und Ick besonders bevorzugt.

45 Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Id umfassen diejenigen der Teilformeln Ida bis Idk:



Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ie umfassen diejenigen der Teilformeln Iea bis Iej:

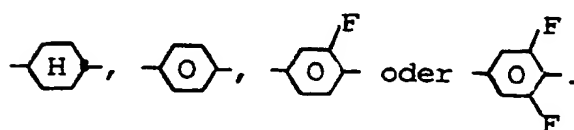
$R-Pyr-Z^1-Phe-A^3-Y$	Iea	
$R-Dio-Z^1-Phe-A^3-Y$	Ieb	5
$R-Phe-Z^1-Phe-A^3-Y$	Iec	
$R-Cyc-Z^1-Phe-A^3-Y$	Ied	
$R-Phe-Z^1-Cyc-A^3-Y$	Iee	10
$R-Cyc-Z^1-Cyc-A^3-Y$	Ief	
$R-Phe-Z^1-Dio-A^3-Y$	Ieg	15
$R-Pyd-Z^1-Phe-A^3-Y$	Ieh	
$R-Phe-Z^1-Pyr-A^3-Y$	Iei	
$R-Cyc-Z^1-Pyr-A^3-Y$	Iej	20

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel If umfassen diejenigen der Teilformeln Ifa bis Ifn:

$R-Pyr-Phe-Z^2-A^3-Y$	Ifa	25
$R-Pyr-Phe-OCH_2-A^3-Y$	Ifb	
$R-Phe-Phe-Z^2-A^3-Y$	Ifc	
$R-Phe-Phe-OOC-A^3-Y$	Ifd	30
$R-Cyc-Cyc-Z^2-A^3-Y$	Ife	
$R-Cyc-Cyc-CH_2CH_2-A^3-Y$	Iff	35
$R-Pyd-Phe-Z^2-A^3-Y$	Ifg	
$R-Dio-Phe-Z^2-A^3-Y$	Ifh	
$R-Phe-Cyc-Z^2-A^3-Y$	Ifi	40
$R-Phe-Pyd-Z^2-A^3-Y$	Ifj	
$R-Che-Phe-Z^2-A^3-Y$	Ifk	45
$R-Phe-Che-Z^2-A^3-Y$	Ifl	
$R-Cyc-Phe-Z^2-A^3-Y$	Ifm	
$R-Cyc-Phe-OOC-A^3-Y$	Ifn	50

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A^1 , A^2 und/oder A^3 ein- oder zweifach durch F oder einfach durch CN substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet. Insbesondere sind dies 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen und 3,5-Difluor-1,4-phenylen sowie 2-Cyan-1,4-phenylen und 3-Cyan-1,4-phenylen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist A^2 3,5-Difluor-1,4-phenylen und m 1 oder 2.

A^3 ist vorzugsweise



Z^1 und Z^2 bedeuten bevorzugt eine Einfachbindung, $-CO-O-$, $-O-CO-$ und $-CH_2CH_2-$, in zweiter Linie bevorzugt CH_2O- und $-OCH_2-$.

bedeutung haben und die Bedeutung haben für die Verbindungen der Formel I.

15 m ist vorzugsweise 1 oder 0, insbesondere bevorzugt 0.

Falls R einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

20 Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaethyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaethyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls R einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch —CH=CH— ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Falls R einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch —O— und eine durch —CO— ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beeinhalteten diese eine Acyloxygruppe —CO—O— oder eine Oxycarbonylgruppe —O—CO—. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

30 Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls R einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes —CH=CH— und eine benachbarte CH₂-Gruppe durch CO oder CO—O oder O—CO— ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

45 Falls R einen einfach durch CN oder CF₃ substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und die Substitution durch CN oder CF₃ in ω-Position.

Falls R einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω-Position.

50 Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisationsreaktionen geeignete Flügelgruppen R verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polymerer.

Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verbindungen der Formel I mit S_A-Phasen eignen sich beispielsweise für thermisch adressierte Displays.

60 Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

65 Falls R einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH₂-Gruppen durch —O— und/oder —CO—O— ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxypentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxydecyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbo-

nyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxy-carbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

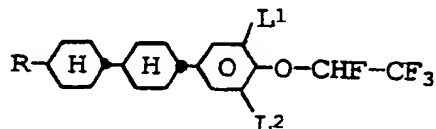
Verbindungen der Formel I, die über für Polykondensationen geeignete Flügelgruppen R verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polykondensate.

Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

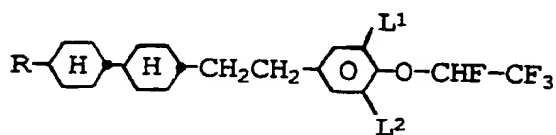
Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind. Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Pyd, Pyr und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-Stellungsisomeren.

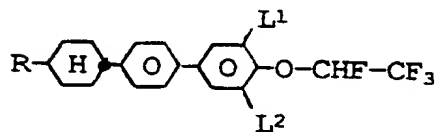
Bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen sind diejenigen der Teilformeln II bis I15:



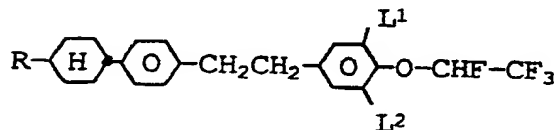
I1



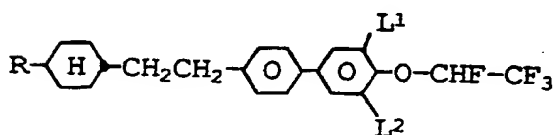
I2



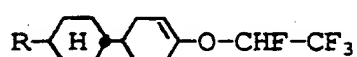
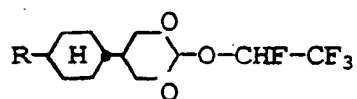
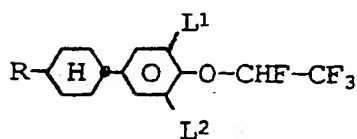
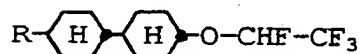
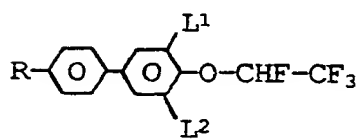
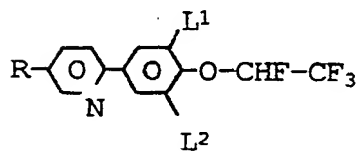
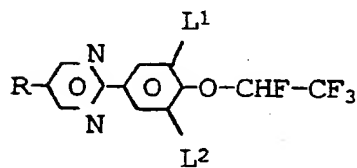
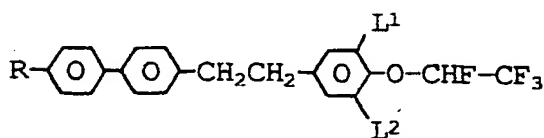
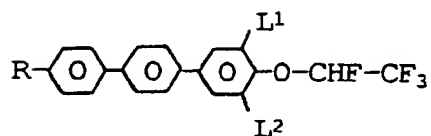
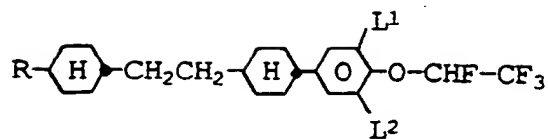
I3



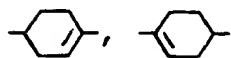
I4



I5



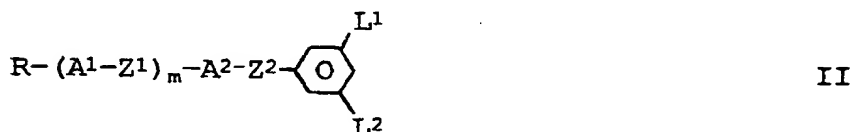
Die 1,4-Cyclohexenyl-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:



Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

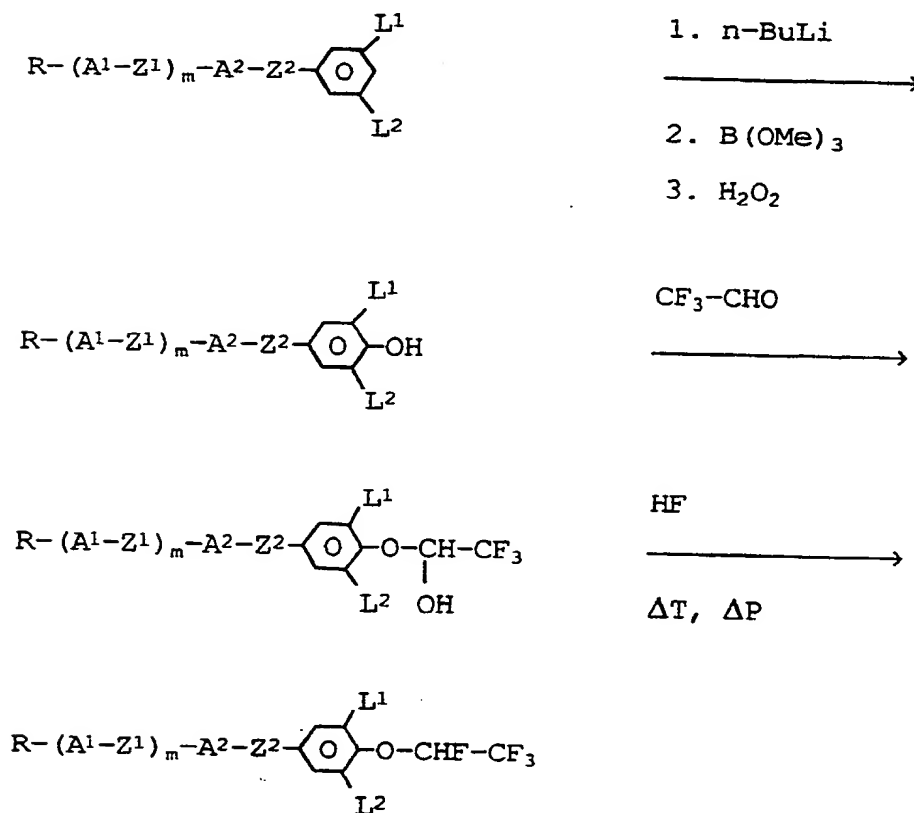
Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können z. B. hergestellt, indem man eine Verbindung der Formel II,



worin R, A¹, A², Z¹, Z² und m die angegebene Bedeutung haben, und L¹ und L² H oder F bedeutet gemäß folgendem Reaktionsschema metalliert und anschließend mit einem geeigneten Elektrophil umgesetzt:

Schema 1 (L¹, L²: H oder F)

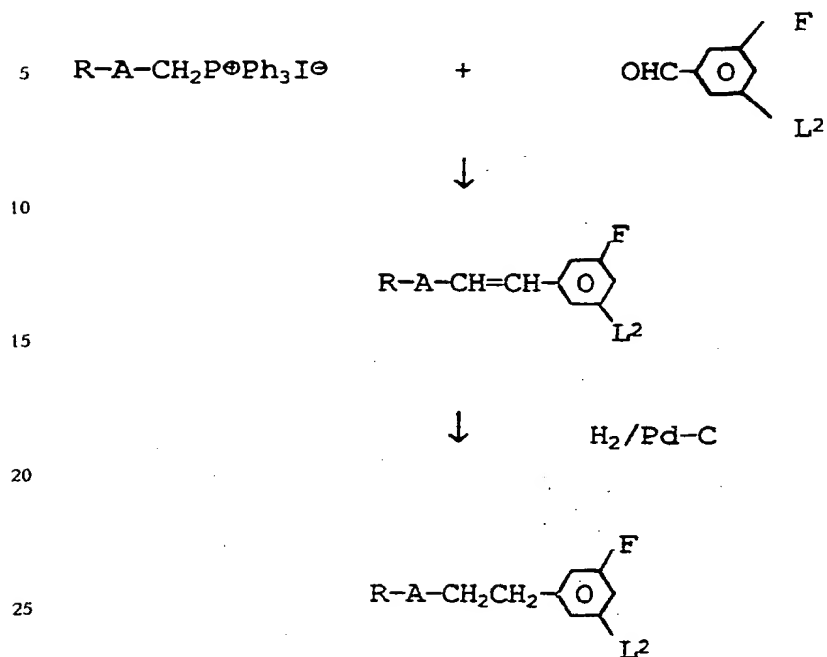


Aus dem erhaltenen Phenol sind die Zielprodukte nach bekannten Methoden, z. B. durch Umsetzung des Phenols mit CF₃CHO und HF bzw. DAST/Kalium-tert.-Butylat erhältlich.

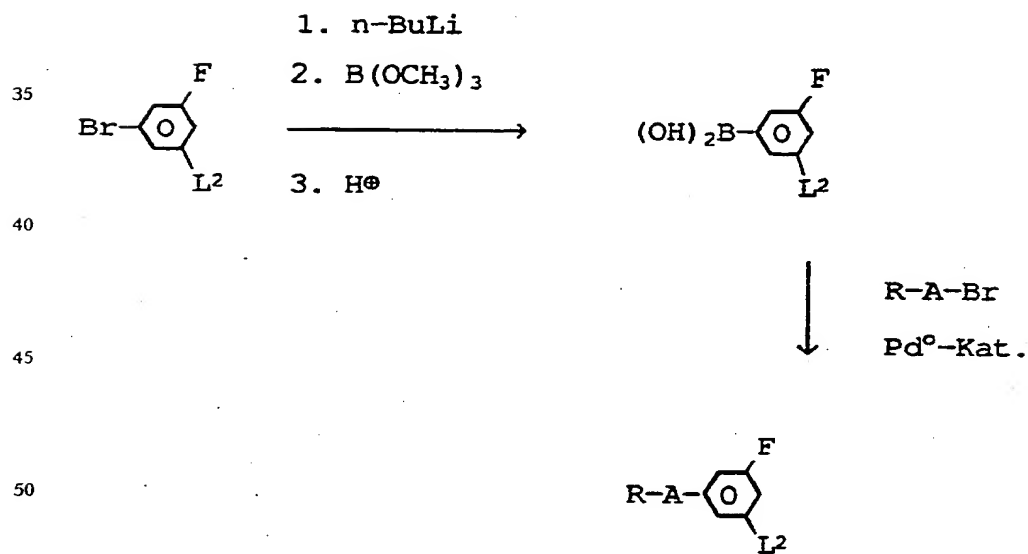
Weitere Synthesemethoden sind für den Fachmann augenscheinlich. Beispielsweise können in 5-Position entsprechend substituierte 1,3-Difluorbenzol-Verbindungen oder monofluorierte Analoga (L² = H) gemäß obigem Schema in die 1,3-Difluor-Verbindungen oder monofluorierte Analoga (L² = H) überführt werden und der Rest R-(A¹-Z¹)_m-A²-Z² anschließend durch in der Flüssigkristallchemie gebräuchliche Reaktionen (z. B. Veresterung, Veretherung oder Kopplungen z. B. gemäß der Artikel E. Poetsch, Kontakte (Darmstadt) 1988 (2), S. 15) eingeführt werden.

Die Verbindungen der Formel II können beispielsweise nach folgenden Syntheschemata hergestellt werden:

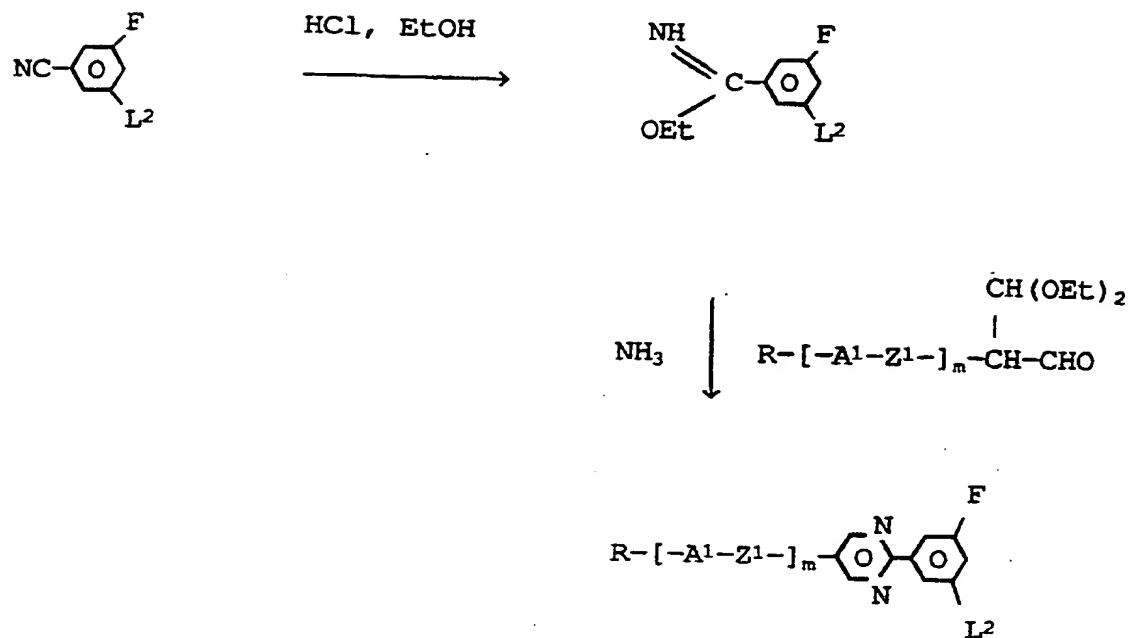
Schema 2 ($A = -(-A^1-Z^1)_m-A^2-/Z^2 = -CH_2CH_2-$)



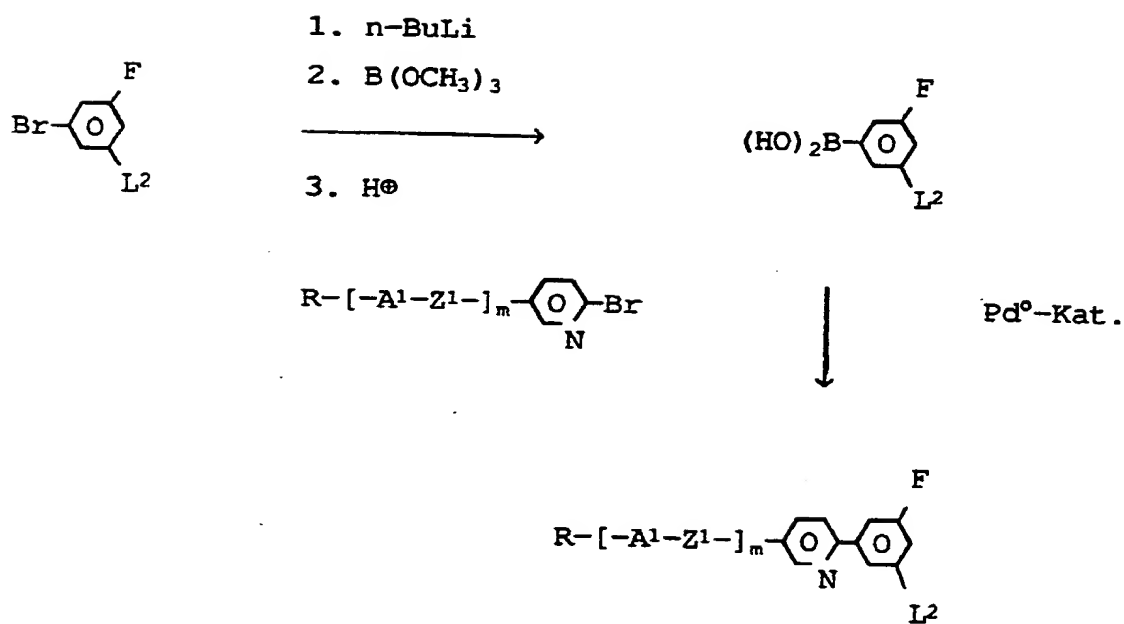
30 Schema 3 ($A = -(-A^1-Z^1-)_m-A^2-/Z^2 = \text{Einfachbindung}$)



Schema 4



Schema 5



hergestellt werden.

Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

In einem weiteren Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I setzt man ein Arylhalogenid mit einem Olefin um in Gegenwart eines tertiären Amins und eines Palladiumkatalysators (vgl. R.F. Heck, Acc. Chem. Res. 12 (1979) 146). Geeignete Arylhalogenide sind beispielsweise Chloride, Bromide und Iodide, insbesondere Bromide und Iodide. Die für das Gelingen der Kupplungsreaktion erforderlichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, eignen sich auch als Lösungsmittel. Als Palladiumkatalysatoren sind beispielsweise dessen Salze, insbesondere Pd(II)-acetat, mit organischen Phosphor-(III)-Verbindungen wie z. B. Triarylphosphanen geeignet. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0° und 150°, vorzugsweise zwischen 20° und 100°, arbeiten; als Lösungsmittel kommen z. B. Nitrile wie Acetonitril oder Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol in Betracht. Die als Ausgangsstoffe eingesetzten Arylhalogenide und Olefine sind vielfach im Handel erhältlich oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Halogenierung entsprechender Stammverbindungen bzw. durch Eliminierungsreaktionen an entsprechenden Alkoholen oder Halogeniden.

Auf diese Weise sind beispielsweise Stilbenderivate herstellbar. Die Stilbene können weiterhin hergestellt werden durch Umsetzung eines 4-substituierten Benzaldehyds mit einem entsprechenden Phosphorylid nach Wittig. Man kann aber auch Tolane der Formel I herstellen, indem man anstelle des Olefins monosubstituiertes Acetylen einsetzt (Synthesis 627 (1980) oder Tetrahedron Lett. 27, 1171 (1986)).

Weiterhin können zur Kopplung von Aromaten Arylhalogenide mit Arylzinnverbindungen umgesetzt werden. Bevorzugt werden diese Reaktionen unter Zusatz eines Katalysators wie z. B. eines Palladium(0)komplexes in inerten Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen, z. B. in siedendem Xylol, unter Schutzgas durchgeführt.

Kopplungen von Alkynyl-Verbindungen mit Arylhalogeniden können analog dem von A.O. King, E. Negishi, F.J. Villani und A. Silveira in J. Org. Chem. 43, 358 (1978) beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

Tolane der Formel I können auch über die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung (Ann. 279, 319, 1984) hergestellt werden, bei der 1,1-Diaryl-2-halogenethylene umgelagert werden zu Diarylacetylenen in Gegenwart starker Basen.

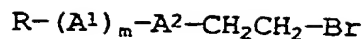
Tolane der Formel I können auch hergestellt werden, indem man die entsprechenden Stilbene bromiert und anschließend einer Dehydrohalogenierung unterwirft. Dabei kann man an sich bekannte, hier nicht näher erwähnte Varianten dieser Umsetzung anwenden.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°C.

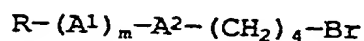
Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I' mit $Z^2 = -(CH_2)_4-$ können nach folgendem Schema hergestellt werden:

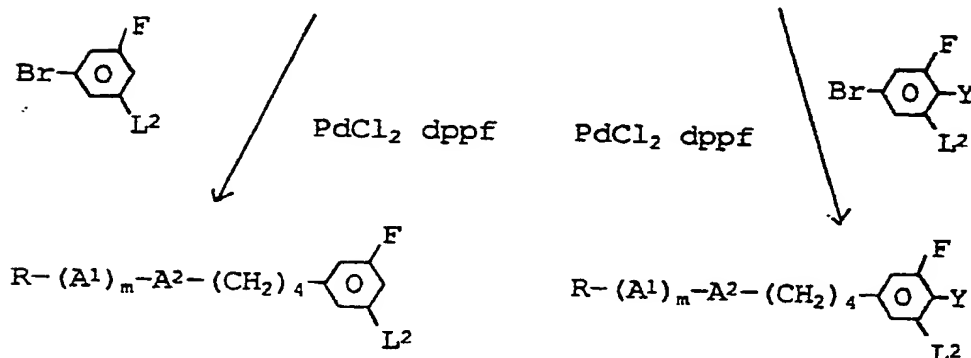
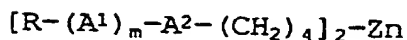
Schema 7



↓ Kettenverlängerung mittels Malonester



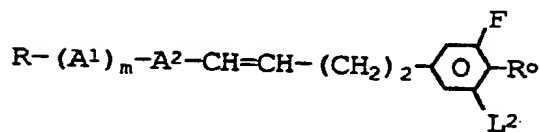
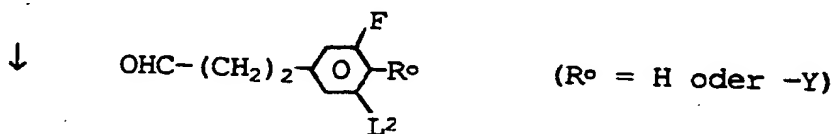
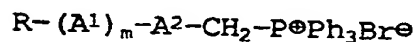
↓ $ZnBr_2/Li$ Ultraschall



Bei der Pd(II)-katalysierten Kopplungsreaktion wird entweder direkt das Zielprodukt I' gebildet oder ein Vorprodukt, in das völlig analog zu den vorstehenden Methoden für Verbindungen oder Formel I der Rest $-Y$ eingeführt wird.

Die Verbindungen der Formel I' mit $Z^2 = -CH=CH-CH_2CH_2-$ können noch Wittig gemäß folgendem Schema hergestellt werden:

Schema 8

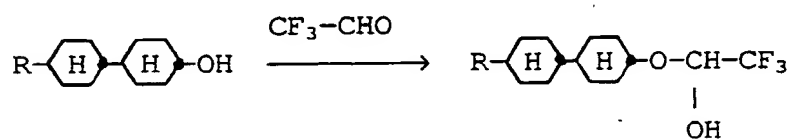


Die bevorzugten trans-Isomeren können nach den literaturbekannten Isomerisierungsmethoden hergestellt werden. Die ggf. erhaltenen Vorprodukte mit $R^\circ = H$ werden völlig analog zu den Vorprodukten der Verbindungen der Formel I durch Einführen des Restes $-Y$ in die Verbindungen der Formel I' übergeführt.

Die Aldehyde können durch Heck-Reaktion von entsprechend substituierten 1-Brom-3-fluorbenzolderivaten mit Allylalkohol erhalten werden.

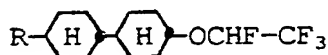
Die Synthese einiger besonders bevorzugter Verbindungen ist im folgenden näher angegeben:

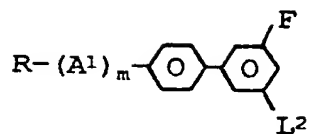
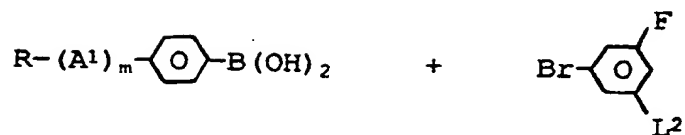
Schema 9



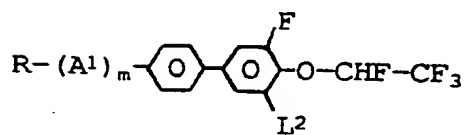
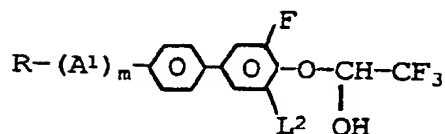
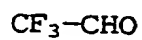
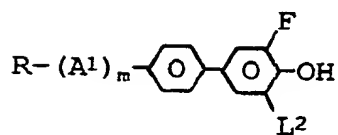
15

$$\downarrow \text{DAST}$$

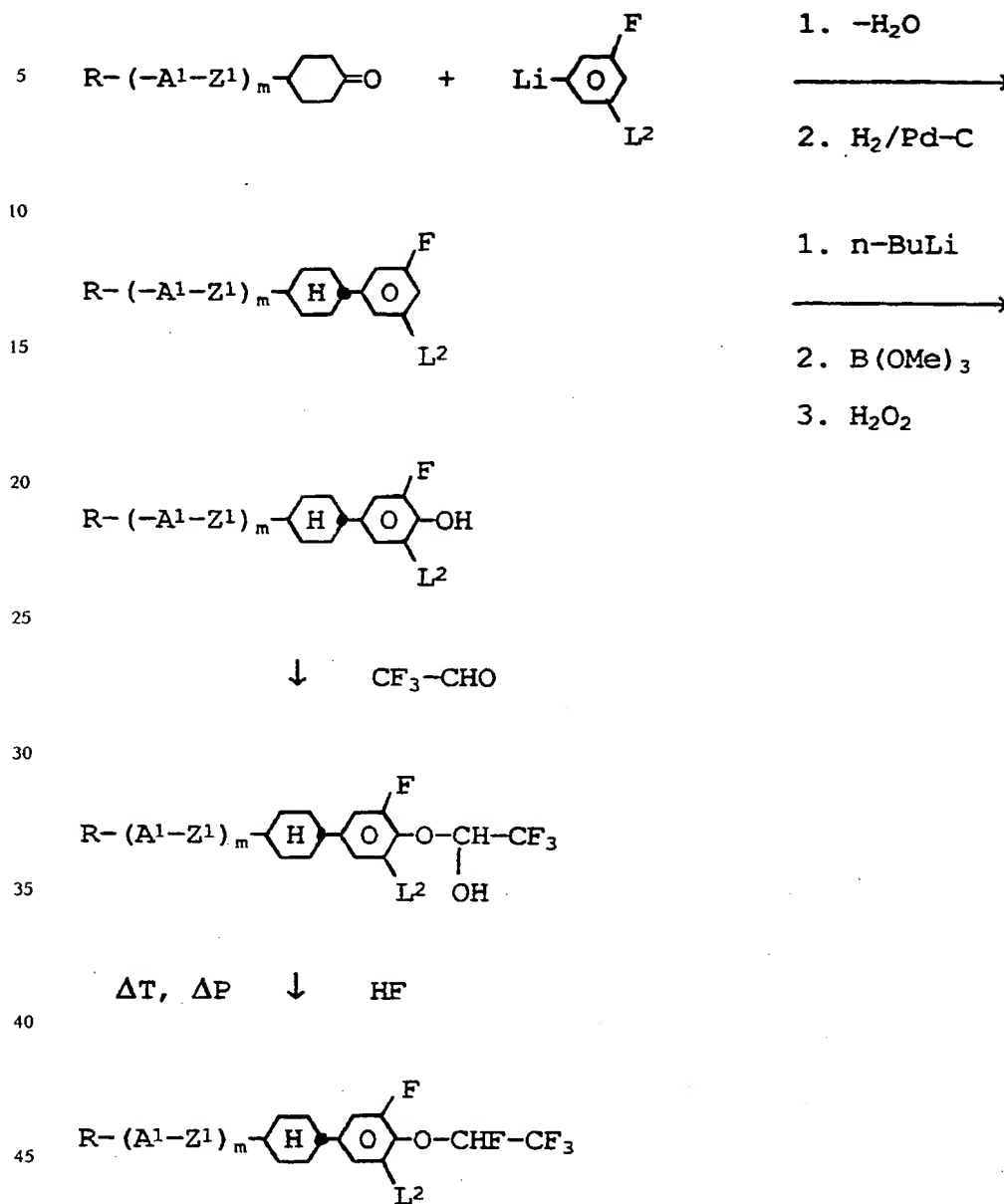


Schema 10 (L²: H oder F)

1. BuLi
2. B(OMe)₃
3. H₂O₂

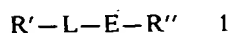


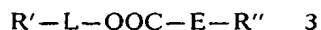
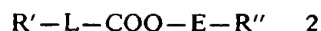
Schema 11



50 Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-phenylester der Benzoesäure, der Cyclohexan-carbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

65 Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:





5

In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus —Phe—, —Cyc—, —Phe—Phe—, —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —Pyr—, —Dio—, —G—Phe— und —G—Cyc— sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexyl oder 1,4-Cyclohexyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Bio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

10

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe—Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe —Phe—Phe—, —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —G—Phe— und —G—Cyc—, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —G—Phe— und —G—Cyc—.

15

20

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

25

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' —F, —Cl, —NCS oder —(O)CH₃-(k+1)F_kCl₁, wobei i 0 oder 1 und k+1 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R'' diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R'' die Bedeutung —F, —Cl, —NCS, —CF₃, —OCHF₂ oder —OCF₃ hat.

30

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a—5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

35

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' —CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a—5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

40

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. All diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

45

Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%

Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%

Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

50

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5 bis 90% und insbesondere 10 bis 90% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

55

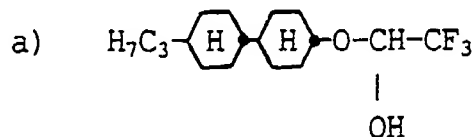
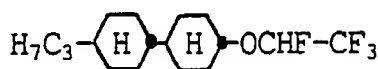
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

60

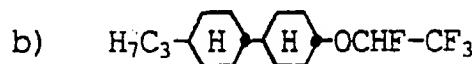
65

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelz-

Beispiel 1



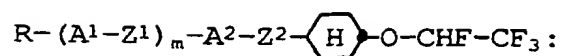
In eine Lösung bestehend aus 0,1 mol trans-4-(trans-4-n-propylcyclohexyl)cyclohexanol in 200 ml Dichlorethan wird Trifluoracetaldehyd (hergestellt aus 20 ml H₂SO₄ konz. und 0,17 mol CF₃-CH(OH)₂) bei -50°C eingeleitet. Man rührt 0,5 h bei -50°C nach und versetzt das Gemisch mit einer Spatelspitze Kalium-tert.-butylat. Danach werden weitere 2 h bei -50°C gerührt und man läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Das Reaktionsgemisch wird eingengt und mittels Flash-Chromatographie gereinigt.







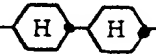








0,062 mol des Trifluorhydroxyethers aus Beispiel 1a) in 20 ml Dichlorethan werden bei Raumtemperatur tropfenweise mit 0,0756 mol DAST versetzt, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches 30°C nicht überschreiten sollte.

Man rührt 1 h bei Raumtemperatur nach, kühlt auf 0°C ab und versetzt portionsweise mit Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt und wie üblich aufgearbeitet. K 51 Sb (45) I, Δn = +0,034; Δε = 7,08.

Analog erhält man die folgenden Verbindungen der Formel

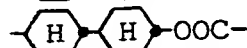


R	$-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$	
CH ₃		
C ₂ H ₅		10
n-C ₄ H ₉		
n-C ₅ H ₁₁		15
n-C ₆ H ₁₃		
n-C ₇ H ₁₅		20
CH ₃		
C ₂ H ₅		25
n-C ₃ H ₇		
n-C ₄ H ₉		30
n-C ₅ H ₁₁		
n-C ₆ H ₁₃		35
n-C ₇ H ₁₅		
		40
		45
		50
		55
		60
		65

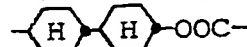
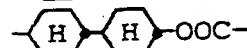
R

 $-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$

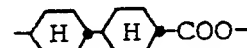
5

CH₃C₂H₅n-C₃H₇

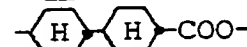
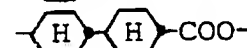
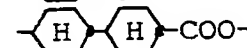
10

n-C₅H₁₁n-C₆H₁₃

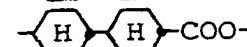
15

CH₃

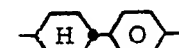
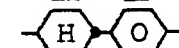
20

C₂H₅n-C₃H₇n-C₅H₁₁

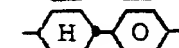
25

n-C₆H₁₃

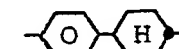
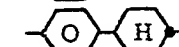
30

CH₃C₂H₅n-C₃H₇

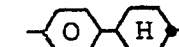
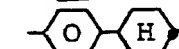
35

n-C₅H₁₁n-C₆H₁₃

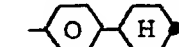
40

CH₃C₂H₅

45

n-C₃H₇n-C₅H₁₁

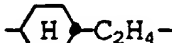
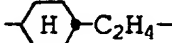
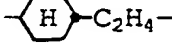
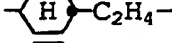




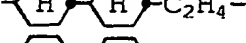

50

n-C₆H₁₃

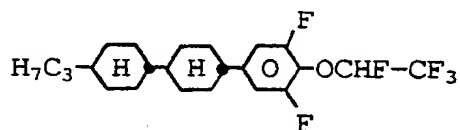
55

60

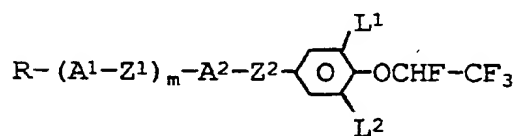
65

R	$-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$	
CH ₃		5
C ₂ H ₅		
n-C ₃ H ₇		
n-C ₅ H ₁₁		10
n-C ₆ H ₁₃		
		15
CH ₃		
C ₂ H ₅		20
n-C ₃ H ₇		
n-C ₅ H ₁₁		
n-C ₆ H ₁₃		25

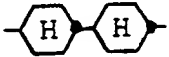



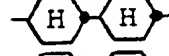
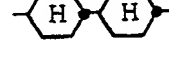
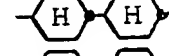
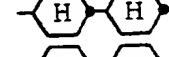
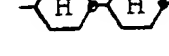
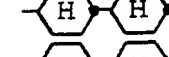
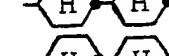
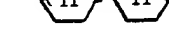



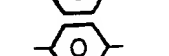
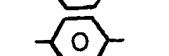

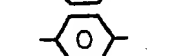
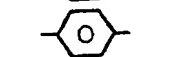

Beispiel 2











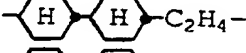
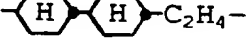
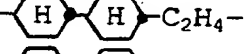

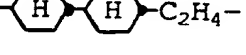
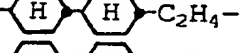

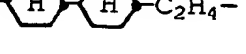





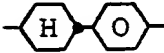




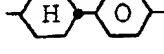









Analog Beispiel 1 werden 0,1 mol 2,6-Difluor-4-(trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl)-phenol (herstellbar nach Schema 1) mit Trifluoracetaldehyd, DAST und Kaliumtert.-butylat umgesetzt.
Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel



hergestellt:

	R	$-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$	L ¹	L ²
5	C ₂ H ₅		H	H
	C ₂ H ₅		H	F
	C ₂ H ₅		F	F
10				
	n-C ₃ H ₇		H	H
15	n-C ₃ H ₇		H	F
	n-C ₃ H ₇		F	F
20				
	n-C ₄ H ₉		H	H
	n-C ₄ H ₉		H	F
25	n-C ₄ H ₉		F	F
30				
	n-C ₅ H ₁₁		H	H
	n-C ₅ H ₁₁		H	F
	n-C ₅ H ₁₁		F	F
35				
	C ₂ H ₅		H	H
40	C ₂ H ₅		H	F
	C ₂ H ₅		F	F
45				
	n-C ₃ H ₇		H	H
	n-C ₃ H ₇		H	F
50	n-C ₃ H ₇		F	F
55				
	n-C ₅ H ₁₁		H	H
	n-C ₅ H ₁₁		H	F
	n-C ₅ H ₁₁		F	F
60				
65				

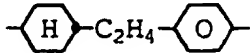
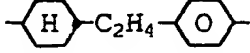
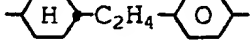
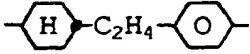
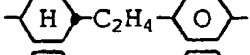
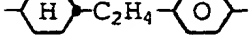
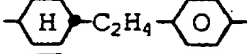
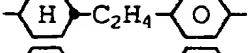
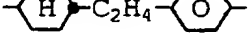


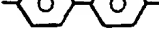



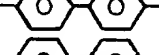


R	$-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$	L ¹	L ²	
C ₂ H ₅		H	H	5
C ₂ H ₅		H	F	
C ₂ H ₅		F	F	10
n-C ₃ H ₇		H	H	
n-C ₃ H ₇		H	F	15
n-C ₃ H ₇		F	F	
n-C ₅ H ₁₁		H	H	20
n-C ₅ H ₁₁		H	F	
n-C ₅ H ₁₁		F	F	25
C ₂ H ₅		H	H	30
C ₂ H ₅		H	F	
C ₂ H ₅		F	F	35
n-C ₃ H ₇		H	H	
n-C ₃ H ₇		H	F	40
n-C ₃ H ₇		F	F	
n-C ₅ H ₁₁		H	H	45
n-C ₅ H ₁₁		H	F	
n-C ₅ H ₁₁		F	F	50
				55
				60
				65

	R	$-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$	L ¹	L ²
5	C ₂ H ₅		H	H
	C ₂ H ₅		H	F
	C ₂ H ₅		F	F
10				
	n-C ₃ H ₇		H	H
15	n-C ₃ H ₇		H	F
	n-C ₃ H ₇		F	F
20				
	n-C ₅ H ₁₁		H	H
	n-C ₅ H ₁₁		H	F
25	n-C ₅ H ₁₁		F	F
30				
	C ₂ H ₅		H	H
	C ₂ H ₅		H	F
	C ₂ H ₅		F	F
35				
	n-C ₃ H ₇		H	H
	n-C ₃ H ₇		H	F
40	n-C ₃ H ₇		F	F
45				
	n-C ₅ H ₁₁		H	H
	n-C ₅ H ₁₁		H	F
50	n-C ₅ H ₁₁		F	F

55

60

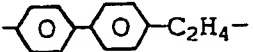
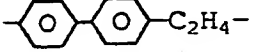




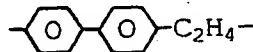


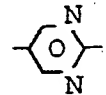
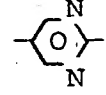
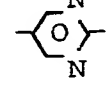
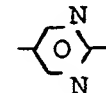
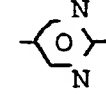
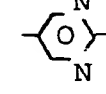
65













R	$-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$	L ¹	L ²	
C ₂ H ₅		H	H	5
C ₂ H ₅		H	F	
C ₂ H ₅		F	F	10
n-C ₃ H ₇		H	H	
n-C ₃ H ₇		H	F	15
n-C ₃ H ₇		F	F	
n-C ₅ H ₁₁		H	H	20
n-C ₅ H ₁₁		H	F	
n-C ₅ H ₁₁		F	F	25
C ₂ H ₅		H	H	30
C ₂ H ₅		H	F	
C ₂ H ₅		F	F	35
n-C ₃ H ₇		H	H	
n-C ₃ H ₇		H	F	40
n-C ₃ H ₇		F	F	
n-C ₅ H ₁₁		H	H	45
n-C ₅ H ₁₁		H	F	
n-C ₅ H ₁₁		F	F	50

55

60

65

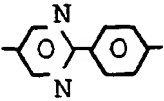
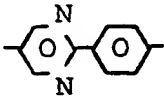
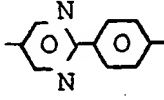
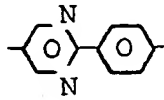
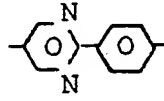
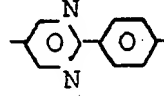
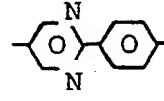
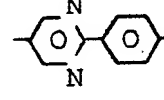
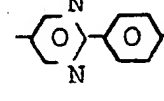
	R	$-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$	L ¹	L ²
5	C ₂ H ₅		H	H
	C ₂ H ₅		H	F
	C ₂ H ₅		F	F
10				
	n-C ₃ H ₇		H	H
15	n-C ₃ H ₇		H	F
	n-C ₃ H ₇		F	F
20				
	n-C ₅ H ₁₁		H	H
	n-C ₅ H ₁₁		H	F
25	n-C ₅ H ₁₁		F	F
30	C ₂ H ₅		H	H
35	C ₂ H ₅		H	F
40	C ₂ H ₅		F	F
45	n-C ₃ H ₇		H	H
50	n-C ₃ H ₇		H	F
55	n-C ₃ H ₇		F	F
60				
65				

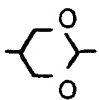
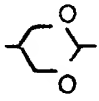
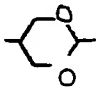
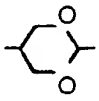
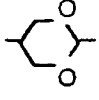
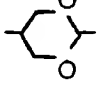
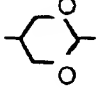
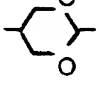
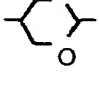
R	$-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$	L ¹	L ²	
n-C ₅ H ₁₁		H	H	5
n-C ₅ H ₁₁		H	F	10
n-C ₅ H ₁₁		F	F	15
C ₂ H ₅		H	H	20
C ₂ H ₅		H	F	25
C ₂ H ₅		F	F	30
n-C ₃ H ₇		H	H	35
n-C ₃ H ₇		H	F	40
n-C ₃ H ₇		F	F	45
n-C ₅ H ₁₁		H	H	50
n-C ₅ H ₁₁		H	F	55
n-C ₅ H ₁₁		F	F	60

55

60

65

	R	$-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$	L ¹	L ²
5	C ₂ H ₅		H	H
10	C ₂ H ₅		H	F
15	C ₂ H ₅		F	F
20	n-C ₃ H ₇		H	H
25	n-C ₃ H ₇		H	F
30	n-C ₃ H ₇		F	F
35	n-C ₅ H ₁₁		H	H
40	n-C ₅ H ₁₁		H	F
45	n-C ₅ H ₁₁		F	F
50				
55				
60				
65				

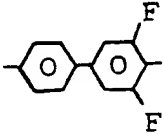
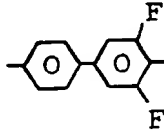
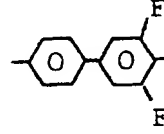
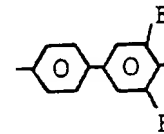
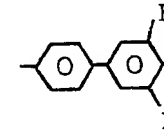
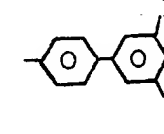
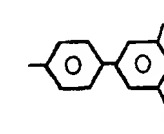
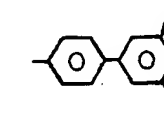
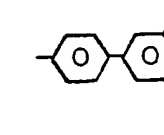
R	$-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$	L ¹	L ²	
C ₂ H ₅		H	H	5
C ₂ H ₅		H	F	10
C ₂ H ₅		F	F	15
n-C ₃ H ₇		H	H	20
n-C ₃ H ₇		H	F	25
n-C ₃ H ₇		F	F	30
n-C ₅ H ₁₁		H	H	35
n-C ₅ H ₁₁		H	F	40
n-C ₅ H ₁₁		F	F	45

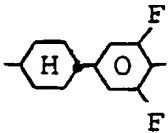
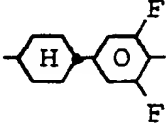
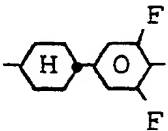
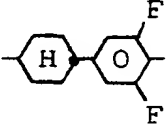
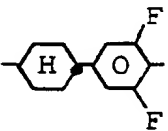
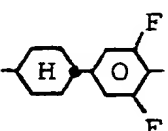
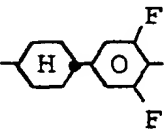
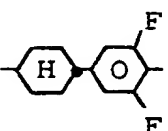
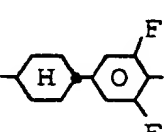
50

55

60

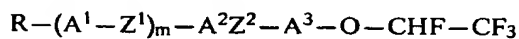
65

	R	$-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$	L ¹	L ²
5	C ₂ H ₅		H	H
10	C ₂ H ₅		H	F
15	C ₂ H ₅		F	F
20				
25	n-C ₃ H ₇		H	H
30	n-C ₃ H ₇		H	F
35	n-C ₃ H ₇		F	F
40				
45	n-C ₅ H ₁₁		H	H
50	n-C ₅ H ₁₁		H	F
55	n-C ₅ H ₁₁		F	F
60				
65				

R	$-(A^1-Z^1)_m-A^2-Z^2-$	L ¹	L ²	
C ₂ H ₅		H	H	5
C ₂ H ₅		H	F	10
C ₂ H ₅		F	F	15
n-C ₃ H ₇		H	H	20
n-C ₃ H ₇		H	F	25
n-C ₃ H ₇		F	F	30
n-C ₅ H ₁₁		H	H	35
n-C ₅ H ₁₁		H	F	40
n-C ₅ H ₁₁		F	F	45

Patentansprüche

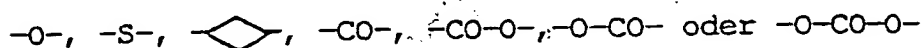
1. 1,2,2,2-Tetrafluorethylether der Formel I,



worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen

substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch



so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

A¹, A² und A³ jeweils unabhängig voneinander einen

10 (a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch $-O-$ und/oder $-S-$ ersetzt sein können,

(b) 1,4-Phenylene, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

(c) Rest aus der Gruppe 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

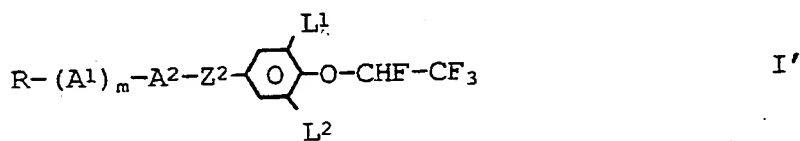
15 wobei die Reste (a) und (b) durch ein oder zwei Fluor substituiert sein können,

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$ oder eine Einfachbindung, einer der Reste Z¹ und Z² auch $-(CH_2)_4-$ oder $-CH=CH-CH_2CH_2-$ und

m 0, 1 oder 2

bedeutet.

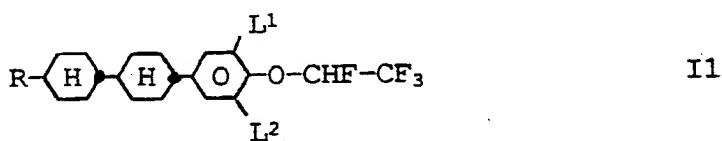
20 2. Verbindungen der Formel I'



30 worin

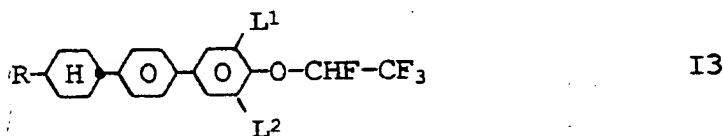
R, A¹, A², Z², und in die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und L¹ und L² unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

3. Verbindungen der Formel II,



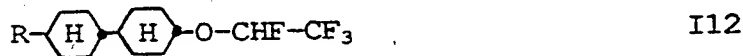
40 worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und L¹ und L² jeweils voneinander H oder F bedeuten.

4. Verbindungen der Formel I3,



50 worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und L¹ und L² jeweils voneinander H oder F bedeuten.

5. Verbindungen der Formel II2,



60 worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

7. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

8. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 7 enthält.

9. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 7 enthält.